

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-071450

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl. H01M 8/06  
C01B 3/38  
H01M 8/04  
H01M 8/12

(21)Application number : 2002-231327

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 08.08.2002

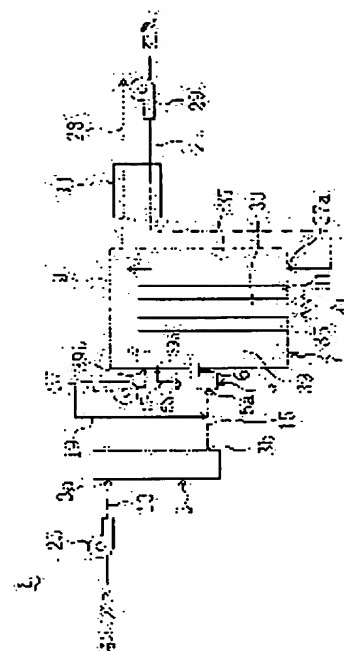
(72)Inventor : MATSUI NOBUKI  
KAWAZOE MASANORI  
YONEMOTO KAZUO

## (54) FUEL CELL POWER GENERATION SYSTEM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent precipitation of carbon at the fuel pole of an internal reforming solid electrolyte type fuel cell and prevent poisoning of the fuel pole by sulfide, in the fuel cell generation system having the internal reforming solid type electrolyte fuel cell.

**SOLUTION:** The fuel cell generation system (1) is constructed of a pre-reformer (5) and an internal reforming solid electrolyte type fuel cell (7) or the like. The pre-reformer (5) reforms hydrocarbon having two or more of carbons in the material gas into CH<sub>4</sub>. The pre-reformer (5) has a tube having a hollow part and a catalyst is provided in the hollow part. The catalyst is formed of a precious metal catalyst. The pre-reformer (5) is jointed to a fuel cell (7) by a jointing member (6) formed of Cu. The pre-reformer (5) is connected to a fuel chamber (39) of the internal reforming solid electrolyte type fuel cell (7) through a third passage (17).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The reforming machine which has the catalyst section which changes a with a carbon numbers of two or more contained in the above-mentioned material gas during this circulation hydrocarbon to methane under existence of hydrogen while circulating material gas (5),

The fuel electrode with which the fuel gas containing the methane generated when the above-mentioned material gas circulated the above-mentioned reforming machine (5) is supplied while being prepared in the downstream of this reforming machine (5) (35), It has a cell proper containing the electrolyte (33) which intervenes between the oxygen pole (31) to which the oxygen content gas containing oxygen is supplied, and the above-mentioned fuel electrode (35) and the above-mentioned oxygen pole (31). While changing the above-mentioned fuel gas to the reformed gas which contains hydrogen under existence of water in the above-mentioned fuel electrode (35) The internal reforming type solid oxide fuel cell to which electrode reaction of the above-mentioned reformed gas and the above-mentioned oxygen content gas is carried out in the above-mentioned fuel electrode (35), the above-mentioned oxygen pole (31), and the above-mentioned electrolyte (33) (7),

Preparation \*\*\*\*\* fuel cell generation-of-electrical-energy system.

[Claim 2]

The catalyst section of a reforming machine (5) is a fuel cell generation-of-electrical-energy system according to claim 1 which has a desulfurization operation.

[Claim 3]

A fuel cell generation-of-electrical-energy system [ equipped with a mixed means (19) to mix material gas before flowing into the above-mentioned reforming machine (5), and the exhaust gas discharged from the above-mentioned fuel electrode (35), and to heat the above-mentioned material gas ] according to claim 1 or 2.

[Claim 4]

The fuel cell generation-of-electrical-energy system of any one publication of claim 1-3 equipped with a heat exchange means (43) to carry out heat exchange of material gas before flowing into the above-mentioned reforming machine (5), and the exhaust gas discharged from one side or the both sides of the above-mentioned fuel electrode (35) and the above-mentioned oxygen pole (31), and to heat the above-mentioned material gas.

[Claim 5]

The fuel cell generation-of-electrical-energy system of any one publication of claim 1-4 equipped with the incubation means which keeps the temperature of the catalyst section of a reforming machine (5) at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less.

[Claim 6]

An incubation means is a fuel cell generation-of-electrical-energy system according to claim 5 constituted so that the above-mentioned reforming machine (5) may be heated using the heat which the above-mentioned internal reforming type solid oxide fuel cell (7) has.

[Claim 7]

The catalyst section of a reforming machine (5) is the fuel cell generation-of-electrical-energy system of any one publication of claim 1-6 which has Ru or Rh.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a fuel cell generation-of-electrical-energy system.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, the generation-of-electrical-energy system which has a solid oxide fuel cell is known.

[0003]

The solid oxide fuel cell is constituted by an electrolyte, the fuel electrode, the air pole, the combustion chamber, the air chamber, etc. A fuel electrode is prepared in one electrolytic field, and the air pole is prepared in the field of another side. And a combustion chamber is prepared in a fuel electrode side by using an electrolyte as a septum, and the air chamber is prepared in the air pole side.

[0004]

When generating electricity, H<sub>2</sub> and CO are supplied to a combustion chamber, and air is supplied to an air chamber. The oxygen in an air chamber is dissociated by the interface of an air pole and an electrolyte, serves as oxygen ion (O<sup>2-</sup>), and moves to a fuel electrode side. And O<sup>2-</sup> reacts with H<sub>2</sub> and CO in a combustion chamber by the interface of a fuel electrode and an electrolyte, and, thereby, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> are generated. A generation of electrical energy is performed by the electron emitted from O<sup>2-</sup> at this time.

[0005]

By the way, H<sub>2</sub> and CO which are supplied to a combustion chamber are generated by the reformer prepared in the upstream of a combustion chamber. A reformer reforms the town gas containing methane to H<sub>2</sub> and CO under existence of a steam. Here, the above-mentioned reforming reaction needs to supply heat from the exterior for big endothermic reaction. However, in the conventional generation-of-electrical-energy system, the exhaust gas discharged from the fuel electrode was supplied to the reformer, and since the above-mentioned reforming reaction was performed using the heat which the exhaust gas has, the heat generated in the case of a generation of electrical energy was not able to be used for the above-mentioned reforming reaction. Therefore, the problem that the effectiveness of a generation of electrical energy fell had arisen.

[0006]

Then, town gas was directly supplied to the combustion chamber, and the internal reforming type solid oxide fuel cell which reforms the above-mentioned town gas to H<sub>2</sub> and CO was developed. The heat generated at the time of a generation of electrical energy could be used for the above-mentioned reforming reaction by this, and improvement in the effectiveness of a generation of electrical energy was able to be aimed at.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

By the way, when the carbon in town gas deposits within a generation-of-electrical-energy system, there is a possibility that depositing carbon may cover a fuel electrode and may bar electrode reaction. So, it is necessary to prevent the carbon in town gas depositing within a generation-of-electrical-energy system.

[0008]

Here, in order to prevent the carbon in the town gas directly supplied to a combustion chamber depositing within a combustion chamber, it is known that it is effective to supply a steam to a combustion chamber. However, not only methane but the with a carbon numbers [, such as ethane, ] of two or more hydrocarbon is contained in town gas. And to the ability to prevent a carbon deposit, if methane supplies a small amount

of steam, if a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon does not supply a steam so much, it cannot prevent a carbon deposit. Therefore, when there was little amount of supply of the steam to a combustion chamber, there was a possibility that carbon might deposit in a combustion chamber.

[0009]

Then, what is necessary is just to supply a steam to a combustion chamber so much, in order to prevent a deposit of the carbon within a combustion chamber. But, the heat for generating a lot of steams in this case will be too many needed, and decline in generating efficiency will be caused.

[0010]

Moreover, before town gas is supplied to a combustion chamber, a desulfurizer lets it pass, and the sulfide is removed. However, it is difficult to remove all the sulfides contained in town gas by the desulfurizer. Therefore, when the sulfide was contained in the town gas supplied to a combustion chamber, there was a possibility that poisoning of the fuel electrode might be carried out with the sulfide. Degradation of the engine performance of a fuel cell was caused at this time.

[0011]

This invention is made in view of this point, and the place made into the purpose is in the fuel cell generation-of-electrical-energy system which has an internal reforming type solid oxide fuel cell to offer the technique which prevents a deposit of the carbon in the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell. Moreover, it is in offering the technique which prevents carrying out poisoning of the fuel electrode with a sulfide.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

The reforming machine which has the catalyst section which changes a with a carbon numbers of two or more contained in the above-mentioned material gas during this circulation hydrocarbon to methane under existence of hydrogen while invention of claim 1 circulates material gas, The fuel electrode with which the fuel gas containing the methane generated when the above-mentioned material gas circulated the above-mentioned reforming machine is supplied while being prepared in the downstream of this reforming machine, While having a cell proper containing the electrolyte which intervenes between the oxygen pole to which the oxygen content gas containing oxygen is supplied, and the above-mentioned fuel electrode and the above-mentioned oxygen pole and changing the above-mentioned fuel gas to the reformed gas which contains hydrogen under existence of water in the above-mentioned fuel electrode It is a fuel cell generation-of-electrical-energy system equipped with the internal reforming type solid oxide fuel cell to which electrode reaction of the above-mentioned reformed gas and the above-mentioned oxygen content gas is carried out in the above-mentioned fuel electrode, the above-mentioned oxygen pole, and the above-mentioned electrolyte.

[0013]

Thereby, in order that a reforming machine may change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane, a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon is not contained in the fuel gas supplied to a fuel electrode. Therefore, even when there is little amount of supply of the water to a fuel electrode, there are few possibilities that carbon may deposit in a fuel electrode. Therefore, according to this invention, a deposit of the carbon in the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell can be prevented.

[0014]

As for invention of claim 2, the catalyst section of a reforming machine has a desulfurization operation.

[0015]

Thereby, though the sulfide was contained in material gas, the above-mentioned sulfide is adsorbed by the catalyst section of a reforming machine. Therefore, since a sulfide is not contained in the fuel gas supplied to a fuel electrode, there is no possibility that poisoning of the fuel electrode may be carried out with a sulfide. Therefore, according to this invention, it can prevent carrying out poisoning of the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell with a sulfide.

[0016]

Invention of claim 3 is equipped with a mixed means to mix material gas before flowing into the above-mentioned reforming machine, and the exhaust gas discharged from the above-mentioned fuel electrode, and to heat the above-mentioned material gas.

[0017]

Material gas is heated in order to mix by this material gas before a mixed means flows into a reforming machine, and the exhaust gas discharged from a fuel electrode. So, the reaction for which a with a carbon

numbers of two or more hydrocarbon is changed to methane is activated, and a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon can be certainly changed to methane. Therefore, since the heat which exhaust gas has is used while being able to change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane certainly using the heat which exhaust gas has according to this invention, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at.

[0018]

Invention of claim 4 is equipped with a heat exchange means to carry out heat exchange of material gas before flowing into the above-mentioned reforming machine, and the exhaust gas discharged from one side or the both sides of the above-mentioned fuel electrode and the above-mentioned oxygen pole, and to heat the above-mentioned material gas.

[0019]

Material gas is heated in order to carry out heat exchange of material gas before a heat exchange means flows into a reforming machine, and the exhaust gas discharged from one side or the both sides of a fuel electrode and an oxygen pole by this. So, the reaction for which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon is changed to methane is activated, and a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon can be certainly changed to methane. Therefore, since the heat which exhaust gas has is used while being able to change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane certainly using the heat which exhaust gas has according to this invention, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at further.

[0020]

Invention of claim 5 is equipped with the incubation means which keeps the temperature of the catalyst section of a reforming machine at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less.

[0021]

By the way, when the temperature of a reforming machine is high, the reaction from which the with a carbon numbers [ not only a reaction but ] of two or more hydrocarbon from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to methane changes to hydrogen and a carbon monoxide under existence of water also occurs actively. However, it is not desirable from a viewpoint of generating efficiency to change material gas to hydrogen and a carbon monoxide, before supply to a fuel electrode as mentioned above.

[0022]

Since the temperature of a reforming machine is kept at 500 degrees C or less by the incubation means here according to this invention, the reaction from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to methane with a reforming vessel mainly occurs, and the reaction from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to hydrogen and a carbon monoxide hardly occurs. Therefore, according to this invention, improvement in the generating efficiency in a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at further.

[0023]

Moreover, when the temperature of a reforming machine is high, the carbon in material gas tends to deposit in the catalyst section of a reforming machine.

[0024]

Since the temperature of a reforming machine is kept at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less by the incubation means here according to this invention, the carbon in material gas cannot deposit easily in the catalyst section. Therefore, according to this invention, it can prevent carbon depositing in the catalyst section of a reforming machine.

[0025]

Invention of claim 6 is constituted so that an incubation means may heat the above-mentioned reforming machine using the heat which the above-mentioned internal reforming type solid oxide fuel cell has.

[0026]

By the way, the internal reforming type solid oxide fuel cell is operating by 700 degrees C - about 1000 degrees C high temperature.

[0027]

Since an incubation means heats a reforming machine here using the heat which an internal reforming type solid oxide fuel cell has according to this invention, the temperature of a reforming machine can be kept at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less. Therefore, since the temperature of a reforming machine can be kept at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less according to this invention, without establishing an incubation means separately, improvement in the generating efficiency of a fuel cell

generation-of-electrical-energy system can be aimed at further.

[0028]

As for invention of claim 7, the catalyst section of a reforming machine has Ru or Rh.

[0029]

Thereby, the catalyst section of a reforming machine is formed of Ru excellent in carbon-proof deposit nature, or Rh. Therefore, according to this invention, it can prevent carbon depositing in the catalyst section of a reforming machine.

[0030]

Moreover, since Ru or Rh has the high capacity to adsorb a sulfide, it can ensure adsorption of a sulfide by the catalyst section of a reforming machine. Therefore, according to this invention, it can prevent certainly carrying out poisoning of the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell with a sulfide.

[0031]

[Embodiment of the Invention]

(Operation gestalt 1)

Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained to a detail based on a drawing.

[0032]

As shown in drawing 1, the fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) concerning this operation gestalt is constituted by the interior reforming type solid oxide fuel cell (7) of desulfurizer (3) pre reformer (5), (it being hereafter called a fuel cell), a combustion machine (9), a heat exchanger (11), the 1st - the 6th passage (13, 15, 17, 19, 21, 23), the 1st - the 3rd blower (25, 27, 29), etc. In addition, the reforming machine as used in the field of this invention is constituted by the pre reformer (5), and the mixed means is constituted by the 4th passage (19).

[0033]

The end (it sets to drawing 1 and is a right end) of the 1st passage (13) is connected with the inlet port (3a) of a desulfurizer (3).

[0034]

The 1st blower (25) sends out town gas to a desulfurizer (3) through the 1st passage (13). Town gas is CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and gas containing C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. It is here, for example, about 88%, about 6%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> become [ about 4% and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ], and, as for the rate of a presentation of town gas 13A, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> have become [ CH<sub>4</sub> ] about 2%.

[0035]

A desulfurizer (3) circulates the town gas which flowed and adsorbs the sulfide in town gas. The outlet (3b) of a desulfurizer (3) is connected with the end (left end) of the 2nd passage (15).

[0036]

While a pre reformer (5) circulates the material gas with which the town gas which circulated, and the fuel recirculating gas mentioned later mixed the desulfurizer (3) and does not reform CH<sub>4</sub> in material gas, it reforms a with a carbon numbers [ in material gas ] of two or more hydrocarbon, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [ i.e., ], C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> grade to CH<sub>4</sub>. The inlet port (5a) of a pre reformer (5) was connected with the other end (right end) of the 2nd passage (15), and the outlet (5b) is connected with the end (lower limit) of the 3rd passage (17).

[0037]

A pre reformer (5) is equipped with tubing which has a centrum, and the catalyst section is prepared in the centrum. The catalyst section is formed of precious metal catalysts, such as Ru and Rh. Moreover, the catalyst section also has the property to adsorb the sulfide in gas. Here, the amount of the precious metal catalyst which forms the catalyst section is an amount needed for adsorbing all the sulfides in the gas which was not adsorbed with a desulfurizer (3) at worst after starting a fuel cell (7) until the life of a fuel cell (7) is exhausted.

[0038]

The pre reformer (5) is joined to the fuel cell (7) by the thermally conductive high metal (6), for example, the connector formed of Cu. And as for the temperature of the catalyst section of propagation and a pre reformer (5), 400 degrees C or more of heat which a fuel cell (7) has are kept desirable to the pre reformer (5) by 400 degrees C - 500 degrees C through the connector (6).

[0039]

The fuel cell (7) is constituted by the air pole (31) which consists of MnO (La, calcium)<sub>3</sub>, the electrolyte (33) which consists of YSZ, the fuel electrode (35) which consists of nickel-YSZ, the air chamber (37), the combustion chamber (39), the external circuit (41), etc. Only ion can pass through the interior and an electrolyte (33) cannot pass gas and an electron. A fuel electrode (35) is prepared in one electrolytic (33)

field (left-hand side field), and the air pole (31) is prepared in the field (right-hand side field) of another side. And a combustion chamber (39) is prepared in a fuel electrode (35) side by using an electrolyte (33) as a septum, and the air chamber (37) is prepared in the air pole (31) side. The fuel electrode (35) and the air pole (31) are connected through the external circuit (41). The operating temperature of a fuel cell (7) is 700 degrees C - 1000 degrees C. In addition, the oxygen pole as used in the field of this invention corresponds to an air pole (32).

[0040]

The inlet port (37a) of an air chamber (37) is connected with the end of the 5th passage (21) where air circulates. And air is supplied to an air chamber (37) by the 3rd blower (29). O<sub>2</sub> in the supplied air is dissociated by the interface of an air pole (31) and an electrolyte (33), becomes O<sub>2</sub><sup>-</sup>, and moves to a fuel electrode (35) side.

[0041]

The inlet port (39a) of a combustion chamber (39) is connected with the other end of the 3rd passage (17). The fuel gas containing CH<sub>4</sub> which flowed out of the pre reformer (5) is supplied to a combustion chamber (39). And the supplied fuel gas changes with the catalyses of nickel contained in a fuel electrode (35) to the reformed gas containing CO and H<sub>2</sub>. Furthermore, this reformed gas reacts with a fuel electrode (35) and O<sub>2</sub><sup>-</sup> which has moved from the air pole (31) side by the interface with an electrolyte (33). Thereby, the gas containing H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> is generated. At this time, the electron emitted from O<sub>2</sub><sup>-</sup> flows into an external circuit (41) from a fuel electrode (35).

[0042]

Moreover, recycling opening (39b) of a combustion chamber (39) is connected with the halfway section of the 2nd passage (15) through the 4th passage (19). And the fuel recirculating gas containing H<sub>2</sub>O discharged from the combustion chamber (39), and CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO is sent out to the 2nd passage (15) by the 2nd blower (27). The fuel recirculating gas which flowed into the 2nd passage (15) is mixed with the town gas which circulated the desulfurizer (3). In addition, the exhaust gas as used in the field of this invention corresponds to a fuel recirculating gas.

[0043]

The combustion machine (9) is connected with the air chamber (37) and combustion chamber (39) of a fuel cell (7). And a combustion machine (9) burns the exhaust gas discharged from the exhaust gas and the air chamber (37) containing CO and H<sub>2</sub> which were discharged from the combustion chamber (39).

[0044]

The 6th passage (23) is passage where the exhaust gas which burned with the combustion machine (9) circulates, the end (left end) was connected with the combustion machine (9), and the other end (right end) is connected with the exhaust port (not shown) of exhaust gas.

[0045]

In the heat exchanger (11), the 5th passage (21) and the 6th passage (23) have extended in parallel. And a heat exchanger (11) carries out heat exchange of the air which circulates the 5th passage (21), and the exhaust gas which circulates the 6th passage (23).

[0046]

Here, actuation of a fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) is explained.

[0047]

First, town gas flows into a desulfurizer (3) through the 1st passage (13). And the sulfide to contain is removed when the town gas which flowed into the desulfurizer (3) circulates a desulfurizer (3).

[0048]

Next, the town gas with which the sulfide was removed flows out a desulfurizer (3), and circulates the 2nd passage (15). And town gas is mixed with the fuel recirculating gas containing H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO in the juncture of the 2nd passage (15) and the 4th passage (19). The material gas which town gas and a fuel recirculating gas mixed flows into a pre reformer (5) through the 2nd passage (15).

[0049]

Next, actuation of a pre reformer (5) is explained to a detail.

[0050]

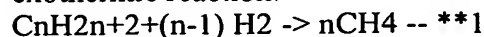
In the catalyst section of a pre reformer (5), while the methanation reaction by which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon and hydrogen react, and methane is generated when material gas circulates the catalyst section occurs actively, the steam-reforming reaction by which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon and a steam react, and hydrogen and a carbon monoxide are generated occurs a little. In addition, a methanation reaction continues and occurs in the whole catalyst section of a pre



reformer (5), and a steam-reforming reaction occurs mainly in the catalyst section by the side of the inlet port (5a) of a pre reformer (5).

[0051]

The reaction formula of a methanation reaction is as being shown in the following formula. This reaction is exothermic reaction.

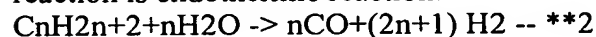


[0052]

Here, H<sub>2</sub> used by the methanation reaction is H<sub>2</sub> contained in H<sub>2</sub> and the fuel recirculating gas which are generated at a steam-reforming reaction.

[0053]

The reaction formula of a steam-reforming reaction is as being shown in the following formula. This reaction is endothermic reaction.



[0054]

In the catalyst section of a pre reformer (5), namely, above-mentioned formula \*\*1 And formula \*\*2 A \*\*\*\* reaction occurs and methane, a carbon monoxide, and hydrogen are generated from two or more hydrocarbons.

[0055]

In addition, above-mentioned formula \*\*1 And formula \*\*2 It is thought that the reaction of not only the reaction of the forward direction which goes to the right-hand side from \*\* and left part but the hard flow which goes to left part from the right-hand side has also occurred in coincidence. However, since there are many reactions of the forward direction as compared with the reaction of hard flow, it can be considered that the reaction of the forward direction has occurred.

[0056]

By the way, even if it circulates town gas to a desulfurizer (3), as for the sulfide contained in town gas, not the all are necessarily removed by the desulfurizer (3). Here, since the catalyst section of a pre reformer (5) has the property to adsorb the sulfide in gas, the sulfide which remains in material gas is removed by circulating a pre reformer (5).

[0057]

CH<sub>4</sub> generated by circulating a pre reformer (5) and the fuel gas H<sub>2</sub>O Included flow into the combustion chamber (39) of a fuel cell (7) through the 3rd passage (17).

[0058]

On the other hand, air flows into a heat exchanger (11) through the 5th passage (21). And in a heat exchanger (11), air and the exhaust gas which burned with the combustion machine (9) perform heat exchange, and, thereby, air is heated. The heated air flows into the air chamber (37) of a fuel cell (7) through the 5th passage (21).

[0059]

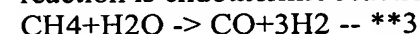
Next, actuation of a fuel cell (7) is explained to a detail.

[0060]

In a combustion chamber (39), the steam-reforming reaction at which methane and a steam react and a carbon monoxide and hydrogen are generated by the catalysis of nickel contained in a fuel electrode (35) is performed.

[0061]

The reaction formula of a steam-reforming reaction is as being shown in the following formula. This reaction is endothermic reaction.

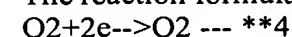


[0062]

Next, the reaction for which the oxygen in an air chamber (37) dissociates by the interface of an air pole (31) and an electrolyte (33), and serves as oxygen ion is performed.

[0063]

The reaction formula of the above-mentioned reaction is as being shown in the following formula.



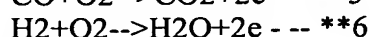
[0064]

Oxygen ion moves to a fuel electrode (35) side through an electrolyte (33). And the reaction by which the carbon monoxide and hydrogen in oxygen ion and a combustion chamber (39) react, and a carbon dioxide and a steam are generated by the interface of a fuel electrode (35) and an electrolyte (33) is performed.



[0065]

The reaction formula of the above-mentioned reaction is as being shown in the following formula.



[0066]

At this time, the electron emitted from O<sub>2</sub>- flows into an external circuit (41) from a fuel electrode (35). And electrical energy is taken out in an external circuit (41), and a generation of electrical energy is performed.

[0067]

An electron flows into an air pole (31) from an external circuit (41). Furthermore, formula \*\*4 It is alike, and it reacts with the oxygen in an air chamber (37) by the interface of an air pole (31) and an electrolyte (33), and becomes oxygen ion so that it may be shown.

[0068]

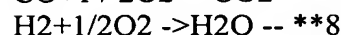
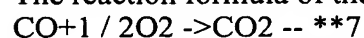
The fuel recirculating gas which, on the other hand, contains H<sub>2</sub>O discharged from the combustion chamber (39), and CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO flows into the 2nd passage (15) through the 4th passage (19). And a fuel recirculating gas is mixed with town gas in the juncture of the 2nd passage (15) and the 4th passage (19).

[0069]

Moreover, the exhaust gas discharged from the exhaust gas and the air chamber (37) containing CO and H<sub>2</sub> which were discharged from the combustion chamber (39) flows into a combustion machine (9). And exhaust gas burns in a combustion machine (9).

[0070]

The reaction formula of the above-mentioned combustion is as being shown in the following formula.



[0071]

The exhaust gas which burned flows into a heat exchanger (11) through the 6th passage (23), and performs the air and heat exchange which circulate the 5th passage (21).

[0072]

The exhaust gas which circulated the heat exchanger (11) is discharged from an exhaust port through the 6th passage (23).

[0073]

According to this operation gestalt, in order that a pre reformer (5) may reform a with a carbon numbers [ in material gas ] of two or more hydrocarbon, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [ i.e., ], C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> grade to CH<sub>4</sub>, a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon is not contained in the fuel gas supplied to a combustion chamber (39). Therefore, since the hydrocarbon contained in fuel gas is occupied by CH<sub>4</sub>, even when there is little amount of supply of the water to a combustion chamber (39), there are few possibilities that carbon may deposit in a combustion chamber (39). Therefore, a deposit of the carbon in the combustion chamber (39) of a fuel cell (7) can be prevented.

[0074]

Moreover, though the sulfide was contained in material gas, the above-mentioned sulfide is adsorbed by the catalyst section of a pre reformer (5). Therefore, since a sulfide is not contained in the fuel gas supplied to a combustion chamber (39), a possibility that poisoning may be carried out with a sulfide does not have a fuel electrode (35). Therefore, it can prevent carrying out poisoning of the fuel electrode (35) of a fuel cell (7) with a sulfide.

[0075]

Moreover, a fuel recirculating gas and the material gas which circulates the 2nd passage (15) are mixed by the 4th passage (19). Thereby, material gas is heated. So, in a pre reformer (5), the reaction for which a with a carbon numbers [ in material gas ] of two or more hydrocarbon is changed to methane is activated, and a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon can be certainly changed to methane. Therefore, while being able to change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane certainly using the heat which a fuel recirculating gas has, since the heat which a fuel recirculating gas has is used, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) can be aimed at.

[0076]

By the way, when the temperature of a pre reformer (5) is high, the reaction from which the with a carbon numbers [ not only a reaction but ] of two or more hydrocarbon from which a with a carbon numbers [ in

material gas ] of two or more hydrocarbon changes to methane changes to hydrogen and a carbon monoxide under existence of water also occurs actively. However, it is not desirable from a viewpoint of generating efficiency to change material gas to hydrogen and a carbon monoxide, before supply to a combustion chamber (39).

[0077]

Here, since the temperature of a pre reformer (5) is kept at 500 degrees C or less, in a pre reformer (5), the reaction from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to methane mainly occurs, and the reaction from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to hydrogen and a carbon monoxide hardly occurs. Therefore, improvement in the generating efficiency in a fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) can be aimed at further.

[0078]

Moreover, when the temperature of a pre reformer (5) is high, the carbon in material gas tends to deposit in the catalyst section of a pre reformer (5).

[0079]

Here, since the temperature of a pre reformer (5) is kept at 400 degrees C - 500 degrees C by the fuel cell (7), the carbon in material gas cannot deposit easily in the catalyst section of a pre reformer (5). Therefore, it can prevent carbon depositing in the catalyst section of a pre reformer (5).

[0080]

By the way, the fuel cell (7) is operating at 700 degrees C - 1000 degrees C.

[0081]

Here, since the pre reformer (5) is joined to the fuel cell (7) by the connector (6), the temperature of a pre reformer (5) can be kept at 400 degrees C - 500 degrees C using the heat which a fuel cell (7) has. Therefore, since the temperature of a pre reformer (5) can be kept at 400 degrees C - 500 degrees C, without establishing separately an incubation means to keep a pre reformer (5) warm, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) can be aimed at further.

[0082]

Moreover, since the catalyst section of a pre reformer (5) is formed of precious metal catalysts, such as Ru, Rh, etc. excellent in carbon-proof deposit nature, it can prevent carbon depositing in the catalyst section of a pre reformer (5).

[0083]

Moreover, since precious metal catalysts, such as Ru and Rh, have the high capacity to adsorb a sulfide, the catalyst section of a pre reformer (5) can perform adsorption of a sulfide. Therefore, it can prevent certainly carrying out poisoning of the fuel electrode (35) of a fuel cell (7) with a sulfide.

[0084]

(Operation gestalt 2)

This operation gestalt adds modification so that the town gas before pre reformer circulation and the exhaust gas which burned with the combustion machine may carry out heat exchange to the operation gestalt 1.

[0085]

As shown in drawing 2, the fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) concerning this operation gestalt A desulfurizer (3), a pre reformer (5), a fuel cell (7), a combustion machine (9), It is constituted by the 1st heat exchanger (43), the 2nd heat exchanger (45), a water pump (47), a water tank (49), the 7th - the 12th passage (51, 53, 55, 57, 59, 61), the 4th blower (63), the 5th blower (65), etc. In addition, the heat exchange means as used in the field of this invention is constituted by the 1st heat exchanger (43).

[0086]

The end (left end in drawing 2) of the 7th passage (51) is connected with the inlet port (3a) of a desulfurizer (3).

[0087]

The 4th blower (63) sends out town gas to a desulfurizer (3) through the 7th passage (51).

[0088]

The end of the 8th passage (53) was connected with the outlet (3b) of a desulfurizer (3), and the other end (upper limit) is connected with the halfway section of the 9th passage (55).

[0089]

The end (right end) of the 9th passage (55) was connected with the water pump (47), and the other end (left end) is connected with the inlet port (5a) of a pre reformer (5).

[0090]

The water pump (47) is connected with the water tank (49). A water tank (49) stores water. A water pump

(47) breathes out the water which sucked in the water stored by the water tank (49) and absorbed the 9th passage (55) to the circulating town gas.

[0091] The end of the 10th passage (57) was connected with the outlet (5b) of a pre reformer (5), and the other end is connected with the inlet port (39a) of a combustion chamber (39).

[0092]

The end of the 11th passage (59) is connected with the inlet port (37a) of an air chamber (37).

[0093]

The 5th blower (65) sends out air to the air chamber (37) of a fuel cell (7) through the 11th passage (59).

[0094]

The end (left end) of the 12th passage (61) was connected with the combustion machine (9), and the other end (right end) is connected with the exhaust port of exhaust gas.

[0095]

In the 1st heat exchanger (43), the 9th passage (55) and the 12th passage (61) have extended in parallel. And the 1st heat exchanger (43) carries out heat exchange of the town gas which circulates the 9th passage (55), and the exhaust gas which circulates the 12th passage (61).

[0096]

In the 2nd heat exchanger (45), the 11th passage (59) and the 12th passage (61) have extended in parallel. And the 2nd heat exchanger (45) carries out heat exchange of the air which circulates the 11th passage (59), and the exhaust gas which circulates the 12th passage (61).

[0097]

Here, actuation of a fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) is explained.

[0098]

First, town gas flows into a desulfurizer (3) through the 7th passage (51). And the sulfide to contain is removed when the town gas which flowed into the desulfurizer (3) circulates a desulfurizer (3).

[0099]

Next, the town gas with which the sulfide was removed flows out a desulfurizer (3), and circulates the 8th passage (53). And water is supplied with a water pump (47) to town gas in the juncture of the 8th passage (53) and the 9th passage (55).

[0100]

The town gas with which water was supplied flows into the 1st heat exchanger (43) through the 9th passage (55). And in the 1st heat exchanger (43), as for the town gas with which water was supplied, and the exhaust gas which burned with the combustion machine (9), heat exchange is performed, and, thereby, town gas is heated. The heated town gas flows into a pre reformer (5) through the 9th passage (55).

[0101]

On the other hand, air flows into the 2nd heat exchanger (45) through the 11th passage (59).

And in the 2nd heat exchanger (45), air and the exhaust gas which burned with the combustion machine (9) perform heat exchange, and, thereby, air is heated. The heated air flows into the air chamber (37) of a fuel cell (7) through the 11th passage (59).

[0102]

Moreover, the exhaust gas which burned with the combustion machine (9) flows into the 2nd heat exchanger (45) through the 12th passage (61). Next, the exhaust gas which flowed out the 2nd heat exchanger (45) flows into the 1st heat exchanger (43). Finally, the exhaust gas which flowed out the 1st heat exchanger (43) is discharged from an exhaust port.

[0103]

According to this operation gestalt, in the 1st heat exchanger (43), heat exchange of the town gas which circulates the 9th passage (55), and the exhaust gas which circulates the 12th passage (61) is carried out. Thereby, town gas is heated. So, in a pre reformer (5), the reaction for which a with a carbon numbers [ in material gas ] of two or more hydrocarbon is changed to methane is activated, and a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon can be certainly changed to methane. Therefore, while being able to change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane certainly using the heat which exhaust gas has, since the heat which exhaust gas has is used, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system (1) can be aimed at.

[0104]

(Other operation gestalten)

With each above-mentioned operation gestalt, although precious metal catalysts, such as Ru and Rh, are used for the catalyst section of a pre reformer (5), nickel system catalyst may be used.

[0105]

Moreover, with each above-mentioned operation gestalt, although the pre reformer (5) is joined to the fuel cell (7) by the connector (6), the pre reformer of the shape of tubing formed in the inlet port (39a) of the combustion chamber (39) of a fuel cell (7) by Cu may be connected directly.

[0106]

Although town gas is used as material gas with each above-mentioned operation gestalt, material gas may be coal gas containing natural gas, a methanol, naphtha, and a carbon monoxide etc.

[0107]

[Effect of the Invention]

According to invention of claim 1, in order that a reforming machine may change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane, a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon is not contained in the fuel gas supplied to a fuel electrode. Therefore, since there are few possibilities that carbon may deposit in a fuel electrode even when there is little amount of supply of the water to a fuel electrode, a deposit of the carbon in the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell can be prevented.

[0108]

According to invention of claim 2, though the sulfide was contained in material gas, the above-mentioned sulfide is adsorbed by the catalyst section of a reforming machine. Therefore, since a sulfide is not contained in the fuel gas supplied to a fuel electrode and there is no possibility that poisoning of the fuel electrode may be carried out with a sulfide, it can prevent carrying out poisoning of the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell with a sulfide.

[0109]

Material gas is heated in order for a mixed means to mix material gas before flowing into a reforming machine, and the exhaust gas discharged from a fuel electrode according to invention of claim 3. So, the reaction for which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon is changed to methane is activated, and a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon can be certainly changed to methane. Therefore, since the heat which exhaust gas has is used while being able to change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane certainly using the heat which exhaust gas has, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at.

[0110]

Material gas is heated in order for a heat exchange means to carry out heat exchange of material gas before flowing into a reforming machine, and the exhaust gas discharged from one side or the both sides of a fuel electrode and an oxygen pole according to invention of claim 4. So, the reaction for which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon is changed to methane is activated, and a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon can be certainly changed to methane. Therefore, since the heat which exhaust gas has is used while being able to change a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon to methane certainly using the heat which exhaust gas has, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at further.

[0111]

According to invention of claim 5, since the temperature of a reforming machine is kept at 500 degrees C or less by the incubation means, with a reforming vessel, the reaction from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to methane mainly occurs, and the reaction from which a with a carbon numbers of two or more hydrocarbon changes to hydrogen and a carbon monoxide hardly occurs. Therefore, improvement in the generating efficiency in a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at further.

[0112]

Moreover, since the temperature of a reforming machine is kept at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less by the incubation means, the carbon in material gas cannot deposit easily in the catalyst section. Therefore, it can prevent carbon depositing in the catalyst section of a reforming machine.

[0113]

Since an incubation means heats a reforming machine using the heat which an internal reforming type solid oxide fuel cell has according to invention of claim 6, the temperature of a reforming machine can be kept at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less. Therefore, since the temperature of a reforming machine can be kept at 400 degrees C or more and 500 degrees C or less, without establishing an incubation means separately, improvement in the generating efficiency of a fuel cell generation-of-electrical-energy system can be aimed at further.

[0114]

According to invention of claim 7, the catalyst section of a reforming machine is formed of Ru excellent in carbon-proof deposit nature, or Rh. Therefore, it can prevent carbon depositing in the catalyst section of a reforming machine.

[0115]

Moreover, since Ru or Rh has the high capacity to adsorb a sulfide, it can ensure adsorption of a sulfide by the catalyst section of a reforming machine. Therefore, it can prevent certainly carrying out poisoning of the fuel electrode of an internal reforming type solid oxide fuel cell with a sulfide.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram of the fuel cell generation-of-electrical-energy system concerning an operation gestalt.

[Drawing 2] It is the outline block diagram of the fuel cell generation-of-electrical-energy system concerning an operation gestalt.

[Description of Notations]

- (1) Fuel cell generation-of-electrical-energy system
- (3) Desulfurizer
- (5) Pre reformer (reforming machine)
- (7) Internal reforming type solid oxide fuel cell
- (9) Combustion machine
- (19) The 4th passage (mixed means)
- (43) The 1st heat exchanger (heat exchange means)

---

[Translation done.]

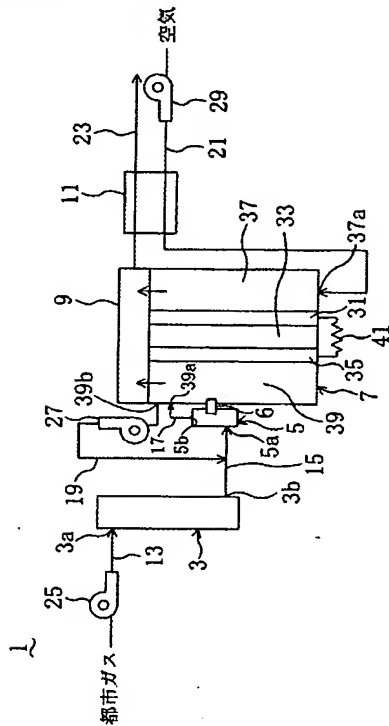
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-71450

(P2004-71450A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004. 3. 4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/06	HO 1 M 8/06	4 G 1 4 0
CO 1 B 3/38	HO 1 M 8/06	5 HO 2 6
HO 1 M 8/04	CO 1 B 3/38	5 HO 2 7
HO 1 M 8/12	HO 1 M 8/04	
	HO 1 M 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-231327 (P2002-231327)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	平成14年8月8日 (2002. 8. 8)		ダイキン工業株式会社
			大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
			梅田センタービル
		(74) 代理人	100077931
			弁理士 前田 弘
		(74) 代理人	100094134
			弁理士 小山 廣毅
		(74) 代理人	100110939
			弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940
			弁理士 嶋田 高久
		(74) 代理人	100113262
			弁理士 竹内 祐二

最終頁に続く

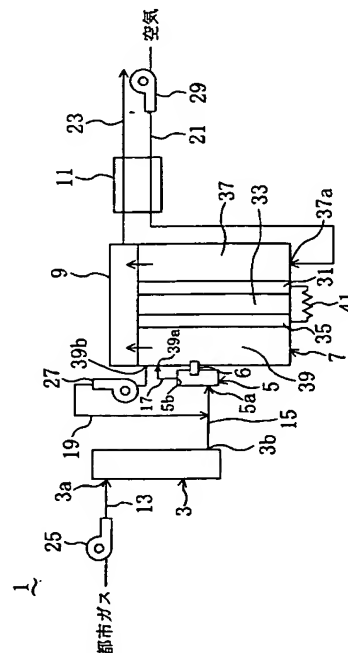
(54) 【発明の名称】 燃料電池発電システム

## (57) 【要約】

【課題】 内部改質式固体電解質型燃料電池を有する燃料電池発電システムにおいて、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極における炭素の析出を防ぐ。また、燃料極が硫化物により被毒されるのを防ぐ。

【解決手段】 燃料電池発電システム (1) は、プレリフォーマー (5)、内部改質式固体電解質型燃料電池 (7) 等によって構成されている。プレリフォーマー (5) は、原料ガス中の炭素数 2 以上の炭化水素を  $\text{CH}_4$  に改質するものである。プレリフォーマー (5) は中空部を有する管を備え、その中空部には触媒部が設けられている。触媒部は貴金属触媒によって形成されている。プレリフォーマー (5) は、Cu によって形成された接合具 (6) により燃料電池 (7) に接合されている。プレリフォーマー (5) は第 3 流路 (17) を介して内部改質式固体電解質型燃料電池 (7) の燃料室 (39) につながる。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

原料ガスを流通させるとともに該流通中に上記原料ガスに含まれる炭素数 2 以上の炭化水素を水素の存在下でメタンに変化させる触媒部を有する改質器 (5) と、  
該改質器 (5) の下流側に設けられるとともに上記原料ガスが上記改質器 (5) を流通することにより生成されたメタンを含む燃料ガスが供給される燃料極 (35) と、酸素を含む酸素含有ガスが供給される酸素極 (31) と、上記燃料極 (35) と上記酸素極 (31) との間に介在する電解質 (33) とを含む電池本体を有し、上記燃料極 (35) において上記燃料ガスを水の存在下で水素を含む改質ガスに変化させるとともに、上記燃料極 (35)、上記酸素極 (31) 及び上記電解質 (33) において上記改質ガスと上記酸素含有ガスとを電極反応させる内部改質式固体電解質型燃料電池 (7) と、  
を備えている燃料電池発電システム。

10

## 【請求項 2】

改質器 (5) の触媒部は、脱硫作用を有する請求項 1 記載の燃料電池発電システム。

## 【請求項 3】

上記改質器 (5) に流入する前の原料ガスと、上記燃料極 (35) から排出される排ガスを混合させて上記原料ガスを加熱する混合手段 (19) を備えている請求項 1 又は 2 記載の燃料電池発電システム。

## 【請求項 4】

上記改質器 (5) に流入する前の原料ガスと、上記燃料極 (35) 及び上記酸素極 (31) の一方又は双方から排出される排ガスを熱交換させて上記原料ガスを加熱する熱交換手段 (43) を備えている請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の燃料電池発電システム。

20

## 【請求項 5】

改質器 (5) の触媒部の温度を 400℃以上且つ 500℃以下に保つ保温手段を備えている請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の燃料電池発電システム。

## 【請求項 6】

保温手段は、上記内部改質式固体電解質型燃料電池 (7) の有する熱を用いて上記改質器 (5) を加熱するように構成されている請求項 5 記載の燃料電池発電システム。

## 【請求項 7】

改質器 (5) の触媒部は、Ru 又は Rh を有している請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の燃料電池発電システム。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池発電システムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、固体電解質型燃料電池を有する発電システムが知られている。

## 【0003】

固体電解質型燃料電池は、電解質、燃料極、空気極、燃料室及び空気室等によって構成されている。電解質の一方の面には燃料極が設けられ、他方の面には空気極が設けられている。そして、電解質を隔壁として、燃料極側に燃料室が設けられ、空気極側に空気室が設けられている。

40

## 【0004】

発電を行うときには、燃料室に  $H_2$  及び  $CO$  が供給され、空気室に空気が供給される。空気室内の酸素は空気極と電解質との界面で解離して酸素イオン ( $O^{2-}$ ) となり、燃料極側に移動する。そして、 $O^{2-}$  は燃料極と電解質との界面で燃料室内の  $H_2$  及び  $CO$  と反応し、それにより、 $H_2O$  及び  $CO_2$  が生成される。このとき、 $O^{2-}$  から放出された電子によって発電が行われる。

## 【0005】

50

ところで、燃料室に供給される $H_2$ 及び $CO$ は、燃料室の上流側に設けられたリフォーマーで生成されている。リフォーマーは、メタンを含む都市ガスを水蒸気の存在下で $H_2$ 及び $CO$ に改質するものである。ここで、上記改質反応は大きな吸熱反応のため、外部から熱を供給する必要がある。しかしながら、従来の発電システムでは、燃料極から排出された排ガスをリフォーマーに対して供給し、その排ガスの有する熱を用いて上記改質反応を行っていたため、発電の際に発生する熱を上記改質反応に利用できなかった。したがって、発電の効率が低下するという問題が生じていた。

#### 【0006】

そこで、燃料室に都市ガスを直接供給し、上記都市ガスを $H_2$ 及び $CO$ に改質する内部改質式固体電解質型燃料電池が開発された。これにより、発電時に発生する熱を上記改質反応に用いることができ、発電の効率の向上を図ることができた。

10

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、都市ガス中の炭素が発電システム内で析出すると、析出した炭素が燃料極を被覆して電極反応を妨げてしまうおそれがある。それゆえに、都市ガス中の炭素が発電システム内で析出することを防ぐ必要がある。

#### 【0008】

ここで、燃料室に直接供給される都市ガス中の炭素が燃料室内で析出するのを防ぐためには、燃料室に水蒸気を供給するのが有効であることが知られている。

しかしながら、都市ガスにはメタンのみならず、エタン等の炭素数2以上の炭化水素も含まれている。そして、メタンは少量の水蒸気を供給すれば炭素析出を防ぐことができるのに対し、炭素数2以上の炭化水素は水蒸気を多量に供給しなければ炭素析出を防ぐことができない。そのため、燃料室への水蒸気の供給量が少ない場合、燃料室内において炭素が析出するおそれがあった。

20

#### 【0009】

そこで、燃料室内での炭素の析出を防ぐためには、燃料室に水蒸気を多量に供給すれば良い。だが、この場合、大量の水蒸気を生成するための熱が余計に必要となり、発電効率の低下を招くことになる。

#### 【0010】

また、都市ガスは燃料室に供給される前に脱硫器に通され、硫化物が除去されている。しかしながら、脱硫器により都市ガスに含まれる硫化物をすべて除去することは困難である。よって、燃料室に供給される都市ガスに硫化物が含まれている場合、その硫化物により燃料極が被毒されるおそれがあった。このとき、燃料電池の性能の劣化を招いていた。

30

#### 【0011】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、内部改質式固体電解質型燃料電池を有する燃料電池発電システムにおいて、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極における炭素の析出を防ぐ技術を提供することにある。また、燃料極が硫化物により被毒されるのを防ぐ技術を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、原料ガスを流通させるとともに該流通中に上記原料ガスに含まれる炭素数2以上の炭化水素を水素の存在下でメタンに変化させる触媒部を有する改質器と、該改質器の下流側に設けられるとともに上記原料ガスが上記改質器を流通することにより生成されたメタンを含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸素を含む酸素含有ガスが供給される酸素極と、上記燃料極と上記酸素極との間に介在する電解質とを含む電池本体を有し、上記燃料極において上記燃料ガスを水の存在下で水素を含む改質ガスに変化させるとともに、上記燃料極、上記酸素極及び上記電解質において上記改質ガスと上記酸素含有ガスとを電極反応させる内部改質式固体電解質型燃料電池と、を備えている燃料電池発電システムである。

40

#### 【0013】

50

これにより、改質器が炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させるため、燃料極に供給される燃料ガスには炭素数2以上の炭化水素は含まれない。よって、燃料極への水の供給量が少ない場合でも、燃料極に炭素が析出するおそれは少ない。したがって、本発明によれば、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極における炭素の析出を防ぐことができる。

【0014】

請求項2の発明は、改質器の触媒部が、脱硫作用を有するものである。

【0015】

これにより、原料ガス中に硫化物が含まれていたとしても、改質器の触媒部により上記硫化物は吸着される。よって、燃料極に供給される燃料ガスに硫化物は含まれないので、燃料極が硫化物により被毒されるおそれはない。したがって、本発明によれば、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極が硫化物により被毒されるのを防ぐことができる。

【0016】

請求項3の発明は、上記改質器に流入する前の原料ガスと、上記燃料極から排出される排ガスとを混合させて上記原料ガスを加熱する混合手段を備えているものである。

【0017】

これにより、混合手段が、改質器に流入する前の原料ガスと、燃料極から排出される排ガスとを混合させるため、原料ガスは加熱される。それゆえ、炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させる反応が活性化され、炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができる。したがって、本発明によれば、排ガスの有する熱を用いて炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができるとともに、排ガスの有する熱を用いるため、燃料電池発電システムの発電効率の向上を図ることができる。

【0018】

請求項4の発明は、上記改質器に流入する前の原料ガスと、上記燃料極及び上記酸素極の一方又は双方から排出される排ガスとを熱交換させて上記原料ガスを加熱する熱交換手段を備えているものである。

【0019】

これにより、熱交換手段が、改質器に流入する前の原料ガスと、燃料極及び酸素極の一方又は双方から排出される排ガスとを熱交換させるため、原料ガスは加熱される。それゆえ、炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させる反応が活性化され、炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができる。したがって、本発明によれば、排ガスの有する熱を用いて炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができるとともに、排ガスの有する熱を用いるため、燃料電池発電システムの発電効率の向上を更に図ることができる。

【0020】

請求項5の発明は、改質器の触媒部の温度を400℃以上且つ500℃以下に保つ保温手段を備えているものである。

【0021】

ところで、改質器の温度が高い場合、炭素数2以上の炭化水素がメタンに変化する反応ばかりでなく、炭素数2以上の炭化水素が水の存在下で水素及び一酸化炭素に変化する反応も活発に起こる。しかしながら、燃料極への供給前に原料ガスを水素及び一酸化炭素に変化させることは、上述のように、発電効率の観点から好ましくない。

【0022】

ここで、本発明によれば、保温手段により改質器の温度が500℃以下に保たれているため、改質器では炭素数2以上の炭化水素がメタンに変化する反応が主に起こり、炭素数2以上の炭化水素が水素及び一酸化炭素に変化する反応はほとんど起こらない。したがって、本発明によれば、燃料電池発電システムにおける発電効率の向上を更に図ることができる。

【0023】

また、改質器の温度が高い場合、改質器の触媒部に原料ガス中の炭素が析出しやすい。

## 【0024】

ここで、本発明によれば、保温手段により改質器の温度は400℃以上且つ500℃以下に保たれているため、触媒部に原料ガス中の炭素は析出しにくい。したがって、本発明によれば、改質器の触媒部に炭素が析出することを防ぐことができる。

## 【0025】

請求項6の発明は、保温手段が、上記内部改質式固体電解質型燃料電池の有する熱を用いて上記改質器を加熱するように構成されているものである。

## 【0026】

ところで、内部改質式固体電解質型燃料電池は700℃～1000℃程度の高温度で動作している。

## 【0027】

ここで、本発明によれば、保温手段が内部改質式固体電解質型燃料電池の有する熱を用いて改質器を加熱するため、改質器の温度を400℃以上且つ500℃以下に保つことができる。したがって、本発明によれば、保温手段を別途設けることなく改質器の温度を400℃以上且つ500℃以下に保つことができるため、燃料電池発電システムの発電効率の向上を更に図ることができる。

## 【0028】

請求項7の発明は、改質器の触媒部が、Ru又はRhを有しているものである。

## 【0029】

これにより、改質器の触媒部が耐炭素析出性に優れたRu又はRhによって形成されている。したがって、本発明によれば、改質器の触媒部に炭素が析出することを防ぐことができる。

## 【0030】

また、Ru又はRhは硫化物を吸着する能力が高いため、改質器の触媒部により硫化物の吸着を確実に行うことができる。したがって、本発明によれば、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極が硫化物により被毒されるのを確実に防ぐことができる。

## 【0031】

## 【発明の実施の形態】

## (実施形態1)

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

## 【0032】

図1に示すように、本実施形態に係る燃料電池発電システム(1)は、脱硫器(3)、プレリフオーマー(5)、内部改質式固体電解質型燃料電池(7)(以下、燃料電池という)、燃焼機(9)、熱交換器(11)、第1～第6流路(13、15、17、19、21、23)、及び第1～第3ブロワー(25、27、29)等によって構成されている。なお、本発明でいうところの改質器はプレリフオーマー(5)によって構成され、混合手段は第4流路(19)によって構成されている。

## 【0033】

第1流路(13)の一端(図1において右端)は脱硫器(3)の入口(3a)につながっている。

## 【0034】

第1ブロワー(25)は、第1流路(13)を介して都市ガスを脱硫器(3)に送り出すものである。都市ガスは、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、及び $\text{C}_4\text{H}_{10}$ を含むガスである。ここで、例えば、都市ガス13Aの組成率は、 $\text{CH}_4$ が約88%、 $\text{C}_2\text{H}_6$ が約6%、 $\text{C}_3\text{H}_8$ が約4%及び $\text{C}_4\text{H}_{10}$ が約2%となっている。

## 【0035】

脱硫器(3)は、流入した都市ガスを流通させ、都市ガス中の硫化物を吸着するものである。脱硫器(3)の出口(3b)は、第2流路(15)の一端(左端)につながっている。

## 【0036】

10

20

30

40

50

プレリフォーマー（５）は、脱硫器（３）を流通した都市ガスと後述する燃料再循環ガスとが混合した原料ガスを流通させ、原料ガス中の $\text{CH}_4$ を改質しない一方、原料ガス中の炭素数２以上の炭化水素、すなわち、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、及び $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 等を $\text{CH}_4$ に改質するものである。プレリフォーマー（５）の入口（５ａ）は第２流路（１５）の他端（右端）につながり、出口（５ｂ）は第３流路（１７）の一端（下端）につながっている。

#### 【００３７】

プレリフォーマー（５）は中空部を有する管を備え、その中空部には触媒部が設けられている。触媒部は $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 等の貴金属触媒によって形成されている。また、触媒部は、ガス中の硫化物を吸着する性質も有している。ここで、触媒部を形成している貴金属触媒の量は、燃料電池（７）を始動させてから燃料電池（７）の寿命が尽きるまでの間、脱硫器（３）で吸着されなかったガス中の硫化物をすべて吸着するのに最低限必要とされる量である。

#### 【００３８】

プレリフォーマー（５）は、熱伝導性の高い金属、例えば、 $\text{Cu}$ によって形成された接合具（６）により燃料電池（７）に接合されている。そして、燃料電池（７）の有する熱が接合具（６）を介してプレリフォーマー（５）に伝わり、プレリフォーマー（５）の触媒部の温度は $400^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ に保たれている。

#### 【００３９】

燃料電池（７）は、 $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ からなる空気極（３１）、 $\text{YSZ}$ からなる電解質（３３）、 $\text{Ni}-\text{YSZ}$ からなる燃料極（３５）、空気室（３７）、燃料室（３９）、及び外部回路（４１）等によって構成されている。電解質（３３）は、その内部をイオンだけが通過することができ、ガス及び電子は通過することができない。電解質（３３）の一方の面（左側の面）には燃料極（３５）が設けられ、他方の面（右側の面）には空気極（３１）が設けられている。そして、電解質（３３）を隔壁として、燃料極（３５）側に燃料室（３９）が設けられ、空気極（３１）側に空気室（３７）が設けられている。燃料極（３５）と空気極（３１）とは、外部回路（４１）を介してつながっている。燃料電池（７）の作動温度は、 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ である。なお、本発明でいうところの酸素極は空気極（３２）に対応する。

#### 【００４０】

空気室（３７）の入口（３７ａ）は、空気が流通する第５流路（２１）の一端につながっている。そして、空気室（３７）には、第３ブロワー（２９）により空気が供給される。供給された空気中の $\text{O}_2$ は、空気極（３１）と電解質（３３）との界面で解離して $\text{O}^{2-}$ となり、燃料極（３５）側に移動する。

#### 【００４１】

燃料室（３９）の入口（３９ａ）は第３流路（１７）の他端につながっている。燃料室（３９）にはプレリフォーマー（５）から流出した $\text{CH}_4$ を含む燃料ガスが供給される。そして、燃料極（３５）に含まれる $\text{Ni}$ の触媒作用により、供給された燃料ガスは $\text{CO}$ 及び $\text{H}_2$ を含む改質ガスに変化する。さらに、この改質ガスは、燃料極（３５）と電解質（３３）との界面で空気極（３１）側から移動してきた $\text{O}^{2-}$ と反応する。それにより、 $\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{CO}_2$ を含むガスが生成される。このとき、 $\text{O}^{2-}$ から放出された電子が燃料極（３５）から外部回路（４１）へ流れ込む。

#### 【００４２】

また、燃料室（３９）の再循環口（３９ｂ）は第４流路（１９）を介して第２流路（１５）の中途部につながっている。そして、燃料室（３９）から排出された $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を含む燃料再循環ガスが、第２ブロワー（２７）により第２流路（１５）に送り出される。第２流路（１５）に流入した燃料再循環ガスは、脱硫器（３）を流通した都市ガスと混合される。なお、本発明でいうところの排ガスは燃料再循環ガスに対応する。

#### 【００４３】

10

20

30

40

燃焼機（９）は、燃料電池（７）の空気室（３７）及び燃料室（３９）につながっている。そして、燃焼機（９）は、燃料室（３９）から排出されたＣＯ及びＨ<sub>２</sub>を含む排ガス及び空気室（３７）から排出された排ガスを燃焼する。

【００４４】

第６流路（２３）は燃焼機（９）で燃焼した排ガスが流通する流路であり、その一端（左端）が燃焼機（９）とつながり、その他端（右端）が排ガスの排出口（図示せず）につながっている。

【００４５】

熱交換器（１１）内には、第５流路（２１）と第６流路（２３）とが並行に延びている。そして、熱交換器（１１）は、第５流路（２１）を流通する空気と、第６流路（２３）を流通する排ガスとを熱交換させる。

10

【００４６】

ここで、燃料電池発電システム（１）の動作を説明する。

【００４７】

まず、都市ガスは、第１流路（１３）を通過して脱硫器（３）に流入する。そして、脱硫器（３）に流入した都市ガスは、脱硫器（３）を流通することにより、含有する硫化物が除去される。

【００４８】

次に、硫化物が除去された都市ガスは脱硫器（３）を流出し、第２流路（１５）を流通する。そして、第２流路（１５）と第４流路（１９）との合流点で、都市ガスはＨ<sub>２</sub>Ｏ、ＣＯ<sub>２</sub>、Ｈ<sub>２</sub>及びＣＯを含む燃料再循環ガスと混合される。都市ガスと燃料再循環ガスとが混合した原料ガスは、第２流路（１５）を通過してプレリフォーマー（５）に流入する。

20

【００４９】

次に、プレリフォーマー（５）の動作を詳細に説明する。

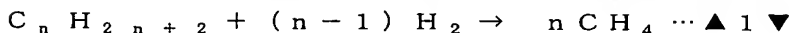
【００５０】

プレリフォーマー（５）の触媒部では、触媒部を原料ガスが流通することにより、炭素数２以上の炭化水素と水素とが反応してメタンが生成されるメタン化反応が活発に起こる一方、炭素数２以上の炭化水素と水蒸気とが反応して水素と一酸化炭素とが生成される水蒸気改質反応が若干起こる。なお、メタン化反応はプレリフォーマー（５）の触媒部の全体に亘って起こり、水蒸気改質反応は主としてプレリフォーマー（５）の入口（５ａ）側の触媒部で起こる。

30

【００５１】

メタン化反応の反応式は、次の式に示すとおりである。この反応は発熱反応である。

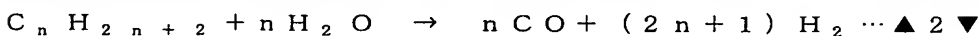


【００５２】

ここで、メタン化反応で用いられるＨ<sub>２</sub>は、水蒸気改質反応で生成されるＨ<sub>２</sub>及び燃料再循環ガスに含まれるＨ<sub>２</sub>である。

【００５３】

水蒸気改質反応の反応式は、次の式に示す通りである。この反応は吸熱反応である。



40

【００５４】

すなわち、プレリフォーマー（５）の触媒部では、上記式▲１▼及び式▲２▼の各反応が起こり、２以上の炭化水素からメタン、一酸化炭素及び、水素が生成される。

【００５５】

なお、上記式▲１▼及び式▲２▼は、左辺から右辺へ向かう正方向の反応だけでなく、右辺から左辺へ向かう逆方向の反応も同時に起こっていると考えられる。しかし、逆方向の反応に比較して正方向の反応が多いため、正方向の反応が起こっているとみなすことができる。

【００５６】

ところで、都市ガスを脱硫器（３）に流通させても、都市ガスに含まれる硫化物は、その

50



すべてが脱硫器（３）により除去されとは限らない。ここで、プレリフォーマー（５）の触媒部はガス中の硫化物を吸着する性質を有するため、原料ガス中に残存している硫化物は、プレリフォーマー（５）を流通することにより除去される。

【００５７】

プレリフォーマー（５）を流通することにより生成された $\text{CH}_4$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ 含む燃料ガスは、第３流路（１７）を通過して燃料電池（７）の燃料室（３９）に流入する。

【００５８】

一方、空気は第５流路（２１）を通過して熱交換器（１１）に流入する。そして、熱交換器（１１）において、空気と燃焼機（９）で燃焼された排ガスとは熱交換を行い、それにより、空気は加熱される。加熱された空気は、第５流路（２１）を通過して燃料電池（７）の空気室（３７）に流入する。

【００５９】

次に、燃料電池（７）の動作を詳細に説明する。

【００６０】

燃料室（３９）では、燃料極（３５）に含まれる $\text{Ni}$ の触媒作用により、メタンと水蒸気とが反応して一酸化炭素と水素とが生成される水蒸気改質反応が行われる。

【００６１】

水蒸気改質反応の反応式は、次の式に示す通りである。この反応は吸熱反応である。

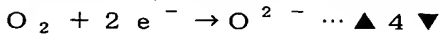


【００６２】

次に、空気室（３７）内の酸素が空気極（３１）と電解質（３３）との界面で解離して酸素イオンとなる反応が行われる。

【００６３】

上記反応の反応式は、次の式に示す通りである。

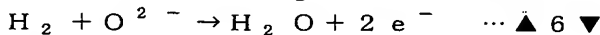
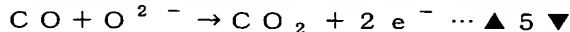


【００６４】

酸素イオンは電解質（３３）を通過して燃料極（３５）側に移動する。そして、燃料極（３５）と電解質（３３）との界面で、酸素イオンと燃料室（３９）内の一酸化炭素及び水素とが反応して二酸化炭素及び水蒸気が生成される反応が行われる。

【００６５】

上記反応の反応式は、次の式に示す通りである。



【００６６】

このとき、 $\text{O}^{2-}$ から放出された電子が燃料極（３５）から外部回路（４１）へ流れ込む。そして、外部回路（４１）において電気エネルギーが取り出され、発電が行われる。

【００６７】

さらに、電子は外部回路（４１）から空気極（３１）に流れ込み、式 $\blacktriangle 4 \blacktriangledown$ に示すように、空気極（３１）と電解質（３３）との界面で空気室（３７）内の酸素と反応して酸素イオンとなる。

【００６８】

一方、燃料室（３９）から排出された $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 及び $\text{CO}$ を含む燃料再循環ガスは、第４流路（１９）を通過して第２流路（１５）に流入する。そして、第２流路（１５）と第４流路（１９）との合流点で、燃料再循環ガスは都市ガスと混合される。

【００６９】

また、燃料室（３９）から排出された $\text{CO}$ と $\text{H}_2$ とを含む排ガス及び空気室（３７）から排出された排ガスは燃焼機（９）に流入する。そして、燃焼機（９）において、排ガスは燃焼される。

【００７０】

上記燃焼の反応式は、次の式に示す通りである。

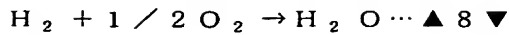
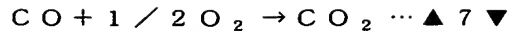
10

20

30

40

50



【0071】

燃焼された排ガスは、第6流路(23)を通して熱交換器(11)に流入し、第5流路(21)を流通する空気と熱交換を行う。

【0072】

熱交換器(11)を流通した排ガスは、第6流路(23)を通して排出口から排出される。

【0073】

本実施形態によれば、プレリフォーマー(5)は原料ガス中の炭素数2以上の炭化水素、すなわち、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、及び $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 等を $\text{CH}_4$ に改質するため、燃料室(39)に供給される燃料ガスには炭素数2以上の炭化水素は含まれない。よって、燃料ガスに含まれる炭化水素は $\text{CH}_4$ で占められるので、燃料室(39)への水の供給量が少ない場合でも、燃料室(39)内に炭素が析出するおそれは少ない。したがって、燃料電池(7)の燃料室(39)内における炭素の析出を防ぐことができる。

【0074】

また、原料ガス中に硫化物が含まれていたとしても、プレリフォーマー(5)の触媒部により上記硫化物は吸着される。よって、燃料室(39)に供給される燃料ガスに硫化物は含まれないので、燃料極(35)が硫化物により被毒されるおそれはない。したがって、燃料電池(7)の燃料極(35)が硫化物により被毒されるのを防ぐことができる。

【0075】

また、第4流路(19)により、燃料再循環ガスと第2流路(15)を流通する原料ガスとが混合される。これにより、原料ガスは加熱される。それゆえ、プレリフォーマー(5)において、原料ガス中の炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させる反応が活性化され、炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができる。したがって、燃料再循環ガスの有する熱を用いて炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができるとともに、燃料再循環ガスの有する熱を用いるため燃料電池発電システム(1)の発電効率の向上を図ることができる。

【0076】

ところで、プレリフォーマー(5)の温度が高い場合、原料ガス中の炭素数2以上の炭化水素がメタンに変化する反応ばかりでなく、炭素数2以上の炭化水素が水の存在下で水素及び一酸化炭素に変化する反応も活発に起こる。しかしながら、燃料室(39)への供給前に原料ガスを水素及び一酸化炭素に変化させることは、発電効率の観点から好ましくない。

【0077】

ここで、プレリフォーマー(5)の温度が $500^\circ\text{C}$ 以下に保たれているため、プレリフォーマー(5)では炭素数2以上の炭化水素がメタンに変化する反応が主に起こり、炭素数2以上の炭化水素が水素及び一酸化炭素に変化する反応はほとんど起こらない。したがって、燃料電池発電システム(1)における発電効率の向上を更に図ることができる。

【0078】

また、プレリフォーマー(5)の温度が高い場合、プレリフォーマー(5)の触媒部に原料ガス中の炭素が析出しやすい。

【0079】

ここで、燃料電池(7)によりプレリフォーマー(5)の温度が $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ に保たれているため、プレリフォーマー(5)の触媒部に原料ガス中の炭素は析出しにくい。したがって、プレリフォーマー(5)の触媒部に炭素が析出することを防ぐことができる。

【0080】

ところで、燃料電池(7)は $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で作動している。

【0081】

10

20

30

40

50

ここで、プレリフォーマー（５）が接合具（６）により燃料電池（７）に接合されているため、燃料電池（７）の有する熱を用いてプレリフォーマー（５）の温度を４００℃～５００℃に保つことができる。したがって、プレリフォーマー（５）を保温する保温手段を別途に設けることなくプレリフォーマー（５）の温度を４００℃～５００℃に保つことができるため、燃料電池発電システム（１）の発電効率の向上を更に図ることができる。

【００８２】

また、プレリフォーマー（５）の触媒部が耐炭素析出性に優れたRu、Rh等の貴金属触媒によって形成されているため、プレリフォーマー（５）の触媒部に炭素が析出することを防ぐことができる。

【００８３】

また、Ru、Rh等の貴金属触媒は硫化物を吸着する能力が高いため、プレリフォーマー（５）の触媒部により硫化物の吸着を確実に行うことができる。したがって、燃料電池（７）の燃料極（３５）が硫化物により被毒されるのを確実に防ぐことができる。

【００８４】

（実施形態２）

本実施形態は実施形態１に対して、プレリフォーマー流通前の都市ガスと燃焼機で燃焼された排ガスとが熱交換するように変更を加えたものである。

【００８５】

図２に示すように、本実施形態に係る燃料電池発電システム（１）は、脱硫器（３）、プレリフォーマー（５）、燃料電池（７）、燃焼機（９）、第１熱交換器（４３）、第２熱交換器（４５）、水ポンプ（４７）、水タンク（４９）、第７～第１２流路（５１、５３、５５、５７、５９、６１）、第４ブロワー（６３）及び第５ブロワー（６５）等によって構成されている。なお、本発明でいうところの熱交換手段は第１熱交換器（４３）によって構成されている。

【００８６】

第７流路（５１）の一端（図２における左端）は脱硫器（３）の入口（３ａ）につながっている。

【００８７】

第４ブロワー（６３）は、第７流路（５１）を介して都市ガスを脱硫器（３）に送り出すものである。

【００８８】

第８流路（５３）の一端は脱硫器（３）の出口（３ｂ）につながり、他端（上端）は第９流路（５５）の中途部につながっている。

【００８９】

第９流路（５５）の一端（右端）は水ポンプ（４７）につながり、他端（左端）はプレリフォーマー（５）の入口（５ａ）につながっている。

【００９０】

水ポンプ（４７）は水タンク（４９）につながっている。水タンク（４９）は水を貯留するものである。水ポンプ（４７）は水タンク（４９）に貯留された水を吸い込んで、第９流路（５５）を流通する都市ガスに対して吸い込んだ水を吐き出すものである。

【００９１】

第１０流路（５７）の一端はプレリフォーマー（５）の出口（５ｂ）につながり、他端は燃料室（３９）の入口（３９ａ）につながっている。

【００９２】

第１１流路（５９）の一端は空気室（３７）の入口（３７ａ）につながっている。

【００９３】

第５ブロワー（６５）は、第１１流路（５９）を介して空気を燃料電池（７）の空気室（３７）に送り出すものである。

【００９４】

第１２流路（６１）の一端（左端）は燃焼機（９）につながり、他端（右端）は排ガスの

10

20

30

40

50

排出口につながっている。

【0095】

第1熱交換器(43)内には、第9流路(55)と第12流路(61)とが並行に延びている。そして、第1熱交換器(43)は、第9流路(55)を流通する都市ガスと、第12流路(61)を流通する排ガスとを熱交換させる。

【0096】

第2熱交換器(45)内には、第11流路(59)と第12流路(61)とが並行に延びている。そして、第2熱交換器(45)は、第11流路(59)を流通する空気と、第12流路(61)を流通する排ガスとを熱交換させる。

【0097】

ここで、燃料電池発電システム(1)の動作を説明する。

【0098】

まず、都市ガスは、第7流路(51)を通過して脱硫器(3)に流入する。そして、脱硫器(3)に流入した都市ガスは、脱硫器(3)を流通することにより、含有する硫化物が除去される。

【0099】

次に、硫化物が除去された都市ガスは脱硫器(3)を流出し、第8流路(53)を流通する。そして、第8流路(53)と第9流路(55)との合流点で、都市ガスに対して水ポンプ(47)により水が供給される。

【0100】

水が供給された都市ガスは第9流路(55)を通過して第1熱交換器(43)に流入する。そして、第1熱交換器(43)において、水が供給された都市ガスと燃焼機(9)で燃焼された排ガスとは熱交換を行い、それにより、都市ガスは加熱される。加熱された都市ガスは第9流路(55)を通過してプレリフォーマー(5)に流入する。

【0101】

一方、空気は第11流路(59)を通過して第2熱交換器(45)に流入する。そして、第2熱交換器(45)において、空気と燃焼機(9)で燃焼された排ガスとは熱交換を行い、それにより、空気は加熱される。加熱された空気は第11流路(59)を通過して燃料電池(7)の空気室(37)に流入する。

【0102】

また、燃焼機(9)で燃焼された排ガスは、第12流路(61)を通過して第2熱交換器(45)に流入する。次に、第2熱交換器(45)を流出した排ガスは第1熱交換器(43)に流入する。最後に、第1熱交換器(43)を流出した排ガスは排出口から排出される。

【0103】

本実施形態によれば、第1熱交換器(43)において、第9流路(55)を流通する都市ガスと、第12流路(61)を流通する排ガスとを熱交換させる。これにより、都市ガスは加熱される。それゆえ、プレリフォーマー(5)において、原料ガス中の炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させる反応が活性化され、炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができる。したがって、排ガスの有する熱を用いて炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができるとともに、排ガスの有する熱を用いるため燃料電池発電システム(1)の発電効率の向上を図ることができる。

【0104】

(他の実施形態)

上記各実施形態では、プレリフォーマー(5)の触媒部にはRu、Rh等の貴金属触媒が用いられているが、Ni系触媒を用いても良い。

【0105】

また、上記各実施形態では、プレリフォーマー(5)が接合具(6)により燃料電池(7)に接合されているが、燃料電池(7)の燃料室(39)の入口(39a)に、Cuで形成された管状のプレリフォーマーを直接つなげて良い。

10

20

30

40

50

## 【0106】

上記各実施形態では、原料ガスとして都市ガスが用いられているが、原料ガスは天然ガス、メタノール、ナフサ及び一酸化炭素を含む石炭ガス等であっても良い。

## 【0107】

## 【発明の効果】

請求項1の発明によれば、改質器が炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させるため、燃料極に供給される燃料ガスには炭素数2以上の炭化水素は含まれない。したがって、燃料極への水の供給量が少ない場合でも、燃料極に炭素が析出するおそれは少ないため、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極における炭素の析出を防ぐことができる。

## 【0108】

請求項2の発明によれば、原料ガス中に硫化物が含まれていたとしても、改質器の触媒部により上記硫化物は吸着される。したがって、燃料極に供給される燃料ガスに硫化物は含まれないので燃料極が硫化物により被毒されるおそれはないため、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極が硫化物により被毒されるのを防ぐことができる。

## 【0109】

請求項3の発明によれば、混合手段が、改質器に流入する前の原料ガスと、燃料極から排出される排ガスを混合させるため、原料ガスは加熱される。それゆえ、炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させる反応が活性化され、炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができる。したがって、排ガスの有する熱を用いて炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができるとともに、排ガスの有する熱を用いるため、燃料電池発電システムの発電効率の向上を図ることができる。

## 【0110】

請求項4の発明によれば、熱交換手段が、改質器に流入する前の原料ガスと、燃料極及び酸素極の一方又は双方から排出される排ガスを熱交換させるため、原料ガスは加熱される。それゆえ、炭素数2以上の炭化水素をメタンに変化させる反応が活性化され、炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができる。したがって、排ガスの有する熱を用いて炭素数2以上の炭化水素をメタンに確実に変化させることができるとともに、排ガスの有する熱を用いるため、燃料電池発電システムの発電効率の向上を更に図ることができる。

## 【0111】

請求項5の発明によれば、保温手段により改質器の温度が500℃以下に保たれているため、改質器では炭素数2以上の炭化水素がメタンに変化する反応が主に起こり、炭素数2以上の炭化水素が水素及び一酸化炭素に変化する反応はほとんど起こらない。したがって、燃料電池発電システムにおける発電効率の向上を更に図ることができる。

## 【0112】

また、保温手段により改質器の温度は400℃以上且つ500℃以下に保たれているため、触媒部に原料ガス中の炭素は析出しにくい。したがって、改質器の触媒部に炭素が析出することを防ぐことができる。

## 【0113】

請求項6の発明によれば、保温手段が内部改質式固体電解質型燃料電池の有する熱を用いて改質器を加熱するため、改質器の温度を400℃以上且つ500℃以下に保つことができる。したがって、保温手段を別途設けることなく改質器の温度を400℃以上且つ500℃以下に保つことができるため、燃料電池発電システムの発電効率の向上を更に図ることができる。

## 【0114】

請求項7の発明によれば、改質器の触媒部が耐炭素析出性に優れたRu又はRhによって形成されている。したがって、改質器の触媒部に炭素が析出することを防ぐことができる。

## 【0115】

また、Ru又はRhは硫化物を吸着する能力が高いため、改質器の触媒部により硫化物の

10

20

30

40

50

吸着を確実に行うことができる。したがって、内部改質式固体電解質型燃料電池の燃料極が硫化物により被毒されるのを確実に防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

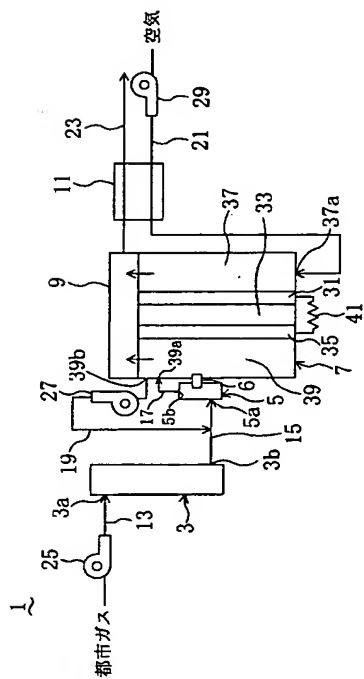
【図 1】 実施形態に係る燃料電池発電システムの概略構成図である。

【図 2】 実施形態に係る燃料電池発電システムの概略構成図である。

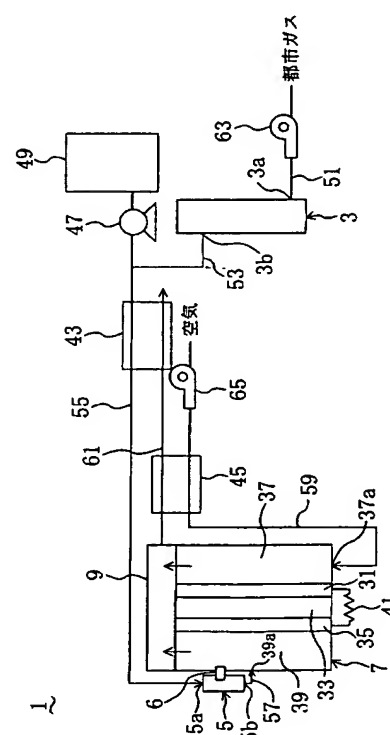
【符号の説明】

- (1) 燃料電池発電システム
- (3) 脱硫器
- (5) プレリフォーマー（改質器）
- (7) 内部改質式固体電解質型燃料電池
- (9) 燃焼機
- (19) 第 4 流路（混合手段）
- (43) 第 1 熱交換器（熱交換手段）

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100115059

弁理士 今江 克実

(74)代理人 100115510

弁理士 手島 勝

(74)代理人 100115691

弁理士 藤田 篤史

(72)発明者 松井 伸樹

大阪府堺市金岡町1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社堺製作所金岡工場内

(72)発明者 川添 政宣

大阪府堺市金岡町1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社堺製作所金岡工場内

(72)発明者 米本 和生

大阪府堺市金岡町1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社堺製作所金岡工場内

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EB01 EB03 EB13 EB14 EB16 EB18 EC03

5H026 AA06 CV10 HH08

5H027 AA06 BA01 BA02 BA16